

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-117896

(43)Date of publication of application : 03.10.1977

(51)Int.Cl.

C01B 25/26
B01J 17/00

(21)Application number : 51-034509

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 31.03.1976

(72)Inventor : ITO YUKIO
ASHIDA SAKICHI

(54) GROWING METHOD FOR NEODYMIUM PENTAPHOSPHATE TYPE SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a large neodymium pentaphosphate type single crystal which is homogeneous optically by putting gold wires, plates or blocks into a solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑬日本国特許庁

⑭特許出願公開

公開特許公報

昭52-117896

⑮Int. Cl.
C 01 B 25/26
B 01 J 17/00

識別記号

⑯日本分類
15 G 0
13(7) D 5
100 D 0

庁内整理番号
6730-41
7158-4A
6655-57

⑰公開 昭和52年(1977)10月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ネオジム五燐酸塩系単結晶の育成方法

⑲特 願 昭51-34509

⑳出 願 昭51(1976)3月31日

㉑発 明 者 伊藤由喜男

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地株式会社日立製作所中央研究
所内

㉒発 明 者 芦田佐吉

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地株式会社日立製作所中央研究
所内

㉓出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号

㉔代 理 人 弁理士 薄田利幸

明 細 書

発明の名称 ネオジム五燐酸塩系単結晶の育成方法

特許請求の範囲

$Nd_xLn_{1-x}P_5O_{14}$ (Ln: 希土類元素) 系単結晶を溶液より成長させる場合、溶液中に金製の板、板あるいは塊り等を浮かすかあるいは沈め、それを核発生の活性中心にすることを特徴とするネオジム五燐酸塩系単結晶の育成方法。

発明の詳細な説明

本発明はネオジム五燐酸塩系単結晶($Nd_xLn_{1-x}P_5O_{14}$ (Ln: 希土類元素) 系単結晶) の育成法、特に大型結晶育成法に関するものである。

$Nd_xLn_{1-x}P_5O_{14}$ (Ln: 希土類元素) 系のエンドメンバーである。 NdP_5O_{14} は高能率な固体レーザー材料として、1972年にH. G. DanielmeyerとH. P. Weberにより報告された。(IPFF J. Quantum Electronics QE-8, 435, 1972) NdP_5O_{14} はNdイオンを直接構成イオンとして含む点に特徴があり、Ndイオン濃度になると従来用

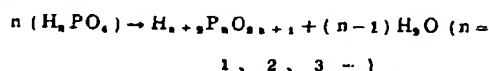
いられているNd系固体レーザー材料Nd:YAG (イットリウム-アルミニウム-ガーネット) の約30倍の値を有する。このため、 NdP_5O_{14} はレーザー発振のためのポンピング光の吸収係数が大きく超小型の固体レーザーを作りうる可能性がある。固溶体 $Nd_xLn_{1-x}P_5O_{14}$ (Ln: 希土類元素) の場合も、同様な効果が期待される。

$Nd_xLn_{1-x}P_5O_{14}$ 単結晶は200~300℃で H_2PO_4 中に Nd_2O_3 および Ln_2O_3 (Ln: 希土類元素) を溶かし、その後500~600℃で1~2週間放置することにより析出物として得られる。本結晶の製法に関してはH. G. Danielmeyerらの特許本願がある。(特開昭50-51098) しかしながら、この方法で育成された良質結晶のサイズはせいぜい2mm角の大きさのもので、大型結晶の育成は困難である。

したがって、本発明の目的は $Nd_xLn_{1-x}P_5O_{14}$ (Ln: 希土類元素) 系単結晶の大型化のための育成法を提供することである。

上記した本結晶の育成法は溶液内反応を伴う一

種のフラックス蒸発法であるが、ここでこの方法で得られる結晶の生成機構を簡単にふれておく。 $Nd_xLn_{1-x}P_2O_7$ (Ln :希土類元素)は、まず Nd_2O_3 (Ln_2O_3) と H_3PO_4 が反応して $Nd_xLn_{1-x}P_2O_7$ を形成し、これがピロリン酸 $H_4P_2O_7$ と結合し生成する。一方、フラックスであるリン酸は一般式



で表わされるように H_2O とポリリン酸 $H_4P_2O_7$ 、 $H_5P_3O_{10}$ 、 $H_6P_4O_{13}$ 、…などの複混合物で、温度、 H_2O 分圧によつて、その割合が変化する。生成した $Nd_xLn_{1-x}P_2O_7$ は、ポリリン酸のうち $H_4P_2O_7$ に最も高い溶解度を示す。そこで、この結晶は、リン酸の温度をあげ水を蒸発させて、高重合リン酸の割合を増加させ、ピロリン酸 $H_4P_2O_7$ の量を減少させることにより、結果的に $H_4P_2O_7$ 中の $Nd_xLn_{1-x}P_2O_7$ 濃度が増加し析出するのである。結晶の核発生位置は主にフラックス表面付近およびルツボ内壁、底である。フラックス表面での核

発生は蒸発により表面近くの過飽和度が非常に高くなるためおこりやすい。また、ルツボ内壁あるいは底での核発生は不均質な二次元的なもので溶液内の三次元的なものより低い過飽和度のもとでおこりうる。このうち、ルツボ内壁あるいは底に発生する結晶の個数は、壁あるいは底の表面のなめらかさに依存する。金ルツボを使用した場合、結晶はルツボ内壁、あるいは底に析出するが、その数は壁あるいは底の表面が荒れて凹凸がないと、溶液との接触面積が大きくなり、それだけ多くなる。したがって、古くなつたルツボでは、内壁あるいは底に多数の結晶が晶出する。新しくなめらかな表面をもつルツボを使つた場合、核発生は著しく少ない。一方、グラスシーカーボンルツボを用いて育成した場合、ルツボ内壁あるいは底に結晶の付着晶出は見られない。これはグラスシーカーボンルツボ表面のなめらかさにも一因があると思われるが、それよりもむしろルツボ表面における核発生は、 $Nd_xLn_{1-x}P_2O_7$ とルツボ材料とのぬれの問題で、グラスシーカーボンは金にくらべ

ぬれが悪いために晶出がおこらないものと考えた方がよいであろう。このように、ルツボ内壁あるいは底に結晶が晶出しなない場合は、核発生位置は過飽和度の最も高い溶液表面付近に限られる。しかし、この表面付近で発生した結晶は成長速度が非常に速いため光学的に不均質なものである。そこでこの場合、良質な結晶を得るには、低い過飽和度のもとでゆっくり成長するような条件を確立しなければならない。それには、低過飽和下で核の発生が可能になるように、なんらかの活性中心になるものを供給することが必要である。上述したごとく金の表面は核発生位置になりうることから、金製の網、板あるいは塊りを溶液中にそう入し、そこに結晶を析出させる方法が考えられる。本発明はこのことを利用したもので、金製の網、板あるいは塊りを溶液中に吊すかあるいは沈め、それに結晶核を発生させ、大きく成長させることに特徴がある。本発明により、光学的に均質かつ大型の $Nd_xLn_{1-x}P_2O_7$ 単結晶が得られる。以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例 1

組成 $Nd_{0.15}Y_{0.85}P_2O_7$ の単結晶育成で金ルツボを用いておこなつた実施例を示す。ここで金ルツボはその内壁および底の表面がなめらかなものであつた。

出発原料 1.5 gr Nd_2O_3 、58 gr Y_2O_3 を 400 ml の金ルツボ (径 8 cm、高さ 10 cm) の中に入れ、そこへ 300 ml の 80 多オルトリン酸 H_3PO_4 を注ぎ込む。このルツボを電気炉中で 250℃ 1 日放置し、完全に酸化物を溶かす。一旦、これを室温に冷却後、電気炉よりとりだし、ルツボ溶液内に第 1 図に示すように径 100 μm の金網をそう入する。第 1 図の 1 は金ルツボ、2 は Nd_2O_3 、 Y_2O_3 を含む H_3PO_4 溶液、3 は金網、4 は金網を吊す金棒である。ルツボをこの状態でふたをして、再び電気炉中に戻し、550℃ で約 2 週間加熱した。その後、室温に冷却し、水で残つた H_3PO_4 溶液を金ルツボより洗い出して、結晶をとりだした。その結果、表面のなめらかな金ルツボを使用したため、ルツボ内壁および底に晶出す

る結晶は非常に少なく、一方金網の先端あるいは途中に単結晶が優先的に析出し、大きく成長した。それは大きさ $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ の光学的に均質なものであつた。このように、ルツボ内壁および底での核発生をおさえた状態のもとで、核発生源になりうる金網を溶液内にそう入することによつて、その先端あるいは途中に少数の結晶を析出させ、大きく成長させることができた。

実施例 2

次に実施例 1 と同組成 $\text{Nd}_{0.15}\text{Y}_{0.85}\text{P}_2\text{O}_7$ の結晶をグラッシーカーボンルツボを用いて育成した実施例を述べる。

1.0 gr Nd_2O_3 と 3.9 gr Y_2O_3 を 250 ml のグラッシーカーボンルツボ 5 の中に入れ、そこへ 200 ml の 85% H_3PO_4 (8 は Nd、Y を含有している H_3PO_4 溶液である。) を加える。このルツボをアルゴンガス雰囲気下で 250℃ にて 1 日放置し、完全に酸化物を H_3PO_4 に溶かす。室温に冷却後、第 2 図の 7 に示すような金板から作製した樹枝状のかたまりを溶液中に沈める。これにふた

をして、再び電気炉中に戻し、550℃ に温度をあげ、約 2 週間アルゴンガス中で加熱した。ルツボ内の結晶成長状態を第 3 図に示す。グラッシーカーボンルツボ 8 で育成した場合は、前に述べたように、ルツボ内壁および底に付着して成長した結晶が存在しない点に特徴があり、実際、本実施例でもその位置に付着成長したものは見られなかった。ルツボ底に見られる結晶 11 は過飽和度の高い溶液表面付近で発生した結晶が沈んだものである。これは成長速度が速いため、質の悪い結晶であつた。一方、溶液中に沈めた金のかたまり 10 の枝の先端あるいは途中に結晶の晶出 10 が見られた。これらは大きさ約 $4 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$ の光学的に均質な結晶である。このように、金製の枝の先端は本結晶の核発生源になり、その位置に選択的に結晶を析出させて、大きく成長させることが可能である。本実施例では、金の樹枝状のかたまりを用いたが、結晶核の発生源としては、鋭い突起あるいは縁を有する金のかたまりであれば型はどんなものでも可能である。

実施例で述べた結晶の組成は $\text{Nd}_{0.15}\text{Y}_{0.85}\text{P}_2\text{O}_7$ に限つたが、他の組成 $\text{Nd}_x\text{Ln}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ (Ln : 希土類元素) の結晶の育成においても本発明を利用することにより大型良質化が可能である。

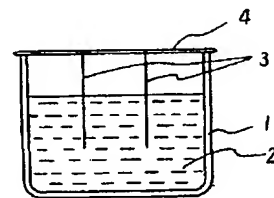
以上説明したごとく本発明によれば、 $\text{Nd}_x\text{Ln}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ (Ln : 希土類元素) 系単結晶の大型化をはかることができる。このようにして得られた結晶は大型で、結晶加工も容易なため、光学材料、特にレーザー素子用として適している。

図面の簡単な説明

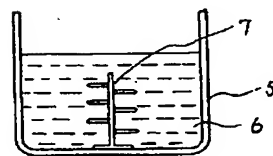
第 1 図は本発明の一実施例の説明図、第 2 図はもう一つの実施例の説明図、第 3 図は実施例 2 で育成した結晶の成長状態を示す説明図である。

代理人 弁理士 薄田利幸

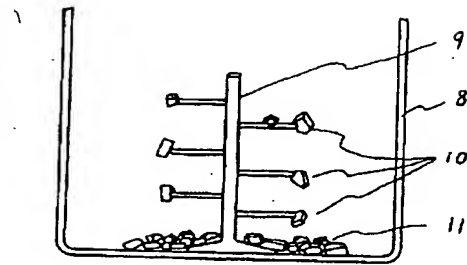
第 1 図



第 2 図



第 3 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.